

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 février 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/010106 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C03C 25/42

(74) Mandataires : LEBAS, Jean-Pierre; Saint-Gobain  
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers etc. (FR)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/02644

(81) États désignés (national) : AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,

(22) Date de dépôt international : 24 juillet 2002 (24.07.2002)

BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/09902

25 juillet 2001 (25.07.2001) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
SAINT-GOBAIN QUARTZ [FR/FR]; 18, avenue D'Alaisac, F-92400 Courbevoie (FR). SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Foliaz, F-73000 Chambéry (FR).

Publiée :

avec rapport de recherche internationale  
avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAQUIN, Bertrand [FR/FR]; 5, rue de la Saïda, F-75015 Paris (FR). JACQUIOD, Catherine [FR/FR]; 46, allée de la Pommeraie, F-91190 Gif Sur Yvette (FR). LEFEVRE, Didier [FR/FR]; 13, résidence Le Bois du Roi, F-91940 Les Ulis (FR). MARCHAL, Arnaud [FR/FR]; 3, rue du 30 Août, F-95440 Ecouen (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MINERAL FIBRE PROVIDED WITH MICROPOROUS OR MESOPOROUS COATING

(54) Titre : FIBRE MINÉRALE MUNIE D'UN REVÊTEMENT MICROPORÉUX OU MESOPORÉUX

(57) Abstract: The invention concerns a mineral fibre provided with an essentially mineral microporous or mesoporous coating and a product comprising such fibres and optionally an organic constituent such as a binder, and having a specific surface of at least 10 m<sup>2</sup>/g, preferably at least 30 m<sup>2</sup>/g. The invention also concerns a method for forming such a coated fibre, which consists in contacting a bare fibre with a composition of organic assembling groups and at least a precursor of the material constituting the microporous or mesoporous material, polymerising or precipitating and growing the precursor around the organic assembling groups, then eliminating the assembling groups. The invention further concerns uses of the coated fibre in catalysis, photocatalysis, filtration and processing of gases and liquids, as well as its use at temperatures as high as 900 °C or more, taking advantage of its remarkable strength in such conditions.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à une fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral ainsi qu'à un produit comprenant de telles fibres et éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, et présentant une surface spécifique d'au moins 10 m<sup>2</sup>/g, de préférence au moins 30 m<sup>2</sup>/g. L'invention concerne d'autre part un procédé de formation d'une fibre ainsi revêtue, par mise en contact de la fibre nue avec une composition de groupes assemblateurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux, polymérisation ou précipitation et croissance du précurseur autour des groupes assemblateurs organiques, puis élimination des groupes assemblateurs organiques. Sont également comprises dans l'invention les applications de la fibre revêtue en catalyse, photocatalyse, dans la filtration et le traitement de gaz et de liquides, ainsi que son utilisation à températures aussi élevées que 900 °C ou plus, mettant à profit sa remarquable tenue dans de telles conditions.

WO 03/010106 A1

**FIBRE MINERALE MUNIE D'UN REVETEMENT  
MICROPOROEUX OU MESOPOROEUX**

5

10 La présente invention concerne la création, sur des fibres minérales, de revêtements minéraux présentant des pores de dimensions sélectionnées dans le domaine de 0,2 à 50 nm ; dans la suite de la description le terme « microporeux » se réfère à des dimensions de pores de 0,2 à 2 nm et le terme « mésoporeux » à des dimensions de pores de 2 à 50 nm. Ces fibres à surface spécifique ainsi 15 augmentée sont susceptibles de constituer d'excellents supports de catalyseurs ou éléments adsorbants, notamment dans le domaine du traitement ou de la filtration des effluents liquides ou gazeux.

Leur activité catalytique ou photocatalytique peut provenir de différentes formes modifiées de la silice mésoporeuse : insertion d'éléments de transition 20 dans leur réseau de silice pour l'oxydation des oléfines, insertion d'aluminium en vue d'une catalyse acide pour le crackage d'hydrocarbures par exemple, inclusion de clusters métalliques de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou de leurs oxydes, TiO<sub>2</sub> pour la photocatalyse.

Dans le domaine de la filtration des métaux lourds, la fonctionnalisation des 25 sites de surface par des groupements thiol permet d'obtenir d'excellents rendements. Ces fibres peuvent également être utilisées pour décontaminer des effluents de composés comme les arsenates.

Peuvent également être cités comme exemples d'application des réactions de catalyse destinées à diminuer le taux d'imbrûlés (CO) mais aussi le taux des 30 NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub> dans la combustion du propane, le piégeage de poussières plus ou moins fines présentes dans un gaz, des réactions de catalyse se produisant à températures aussi élevées que 600 à 900°C notamment dans le domaine du traitement des gaz chauds industriels, la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitacles de véhicules de

transport.

On connaît déjà, d'autre part, des matériaux en poudre ou granulés commercialisés par la société Mobil sous la dénomination M41S, présentant des pores de dimensions supérieures à 1,5 nm (dimension maximale dans les 5 zéolithes). Ces matériaux sont très recherchés dans le domaine de la catalyse. Leur très haute surface spécifique, la monodispersité des tailles de pore et la faible tortuosité de leur réseau poreux garantissent en effet respectivement une haute activité, une haute sélectivité et une diffusion rapide des espèces à l'intérieur des pores. La dimension relativement importante de leurs pores les 10 rendent spécialement adaptés à la catalyse mettant en jeu des composés de grande taille.

La demande EP-1 044 935 A1 décrit la création de pores directement sur des fibres de verre par un procédé soustractif tel qu'une attaque acide ; le document WO-99/37705 A1 mentionne la filabilité de compositions en vue 15 d'obtenir des fibres poreuses dans leur masse. Ces deux types de fibres relativement cassantes et friables, d'une cohésion perfectible, présentent des propriétés mécaniques limitées.

Le brevet US-5,834,114 décrit l'enduction de fibres de verre par une résine phénolique, le durcissement de celle-ci puis la création de pores dans le 20 revêtement constitué par la résine, par carbonisation de celui-ci. Ce document ne précise pas de quelle manière le contrôle des paramètres de la carbonisation permet de régler plus ou moins la dimension des pores obtenus. De plus, étant donné la nature du revêtement poreux et son procédé d'obtention, on peut 25 s'attendre à une tenue mécanique, notamment une résistance à l'abrasion insuffisantes pour les applications dans lesquelles les fibres ont le plus à subir un frottement, par exemple.

En conséquence, l'invention concerne des fibres à surface microporeuse ou mésoporeuse pouvant être mises sous une forme à haute résistance mécanique, telle qu'un mat, un voile, un tissu, un feutre ou autre, dans lesquels les fibres sont 30 associées le cas échéant à un liant. Elle a plus précisément pour but de mettre à disposition de tels produits de transformation de fibres dont la surface spécifique soit augmentée comme requis par les applications envisagées mentionnées précédemment, dont la haute résistance mécanique ainsi que la microporosité ou la mésoporosité persistent sur de longues durées, même dans des conditions

d'utilisation exigeantes de contraintes mécaniques, d'abrasion, de hautes températures, de corrosion, d'attaques chimiques diverses, et qui soient inertes vis-à-vis d'agents actifs, catalyseurs ou autres, susceptibles d'être insérés, voire greffés dans les pores.

5 A cette fin, l'invention a pour objet une fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral. Ainsi combine-t-on les excellentes propriétés mécaniques inhérentes aux fibres minérales et la résistance mécanique et chimique procurée par le caractère essentiellement minéral du revêtement poreux, le fait que la fibre et son revêtement soient tous 10 deux minéraux étant de plus de nature à favoriser l'adhésion du second sur la première. Il est aisément compréhensible que ces qualités seront idéalement mises à profit dans les applications dans lesquelles un flux gazeux ou liquide éventuellement chargé de particules solides de masses diverses entre en contact avec le matériau fibreux à une pression relativement importante.

15 Selon des modes de réalisation préférés, la fibre de l'invention est constituée d'un verre ou de silice.

Le revêtement microporeux ou mésoporeux est avantageusement à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo, le cas échéant en liaison covalente 20 avec des éléments tels que O, S, N, C ou similaire.

L'invention a d'autre part pour objet un produit comprenant des fibres telles que décrites précédemment et éventuellement un constituant organique du type d'un liant, de surface spécifique au moins égale à 10 m<sup>2</sup>/g, notamment au moins égale à 30 m<sup>2</sup>/g. Les surfaces spécifiques sont extraites de mesures d'isothermes 25 d'adsorption de N<sub>2</sub> à la température de l'azote liquide et calculées selon le modèle BET. De manière la plus adéquate, ce produit se trouve sous la forme d'un mat, d'un voile, d'un feutre, d'une laine, de fibres coupées, d'un fil continu notamment enroulé, ou d'un tissu.

Un autre objet de l'invention réside dans un procédé de création d'un 30 revêtement microporeux ou mésoporeux sur des fibres en vue d'obtenir un produit comme décrit ci-dessus. Ce procédé comprend :

- la mise en contact des fibres avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux,

- la polymérisation ou la précipitation et la croissance des molécules du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis
- l'élimination des groupes assembleurs organiques.

5 Selon un mode de réalisation intéressant et représenté par l'exemple 4 ci-dessous, on met en œuvre successivement une température de nucléation (naissance des cristaux) de 90 à 150°C, puis une température de croissance cristalline de 150 à 190°C.

10 D'autres objets de l'invention sont les applications de la fibre revêtue en catalyse, photocatalyse, dans la filtration et le traitement de gaz ou de liquides, ainsi que son utilisation à haute température, c'est-à-dire jusqu'à 900°C au moins, applications et utilisation mentionnées en détails dans la partie introductive de cette demande. En particulier, la résistance remarquable de la fibre de l'invention à température élevée doit être soulignée.

15 L'invention est illustrée par la description suivante d'exemples de réalisation.

#### EXEMPLE 1

On soumet un voile de fibres de verre au traitement décrit ci-dessous. Ce voile peut être défini par une teneur pondérale de 3% d'amidon, un diamètre moyen des fibres de 12 µm, une surface spécifique inférieure à 0,2 m<sup>2</sup>/g et la 20 composition des fibres suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

-	SiO <sub>2</sub>	: 66,02
-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 3,4
-	CaO	: 7
-	MgO	: 2,95
25	-	Na <sub>2</sub> O : 15,85
-	K <sub>2</sub> O	: 0,7
-	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 4,5
-	TiO <sub>2</sub>	: 0,17
-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,17
30	-	SO <sub>3</sub> : 0,25.

Une bande du voile, de 40 cm de largeur est revêtue d'une solution par pulvérisation ou immersion, en continu. La solution contient, pour 1 mole de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> -tétraéthoxysilane, TEOS en abrégé-, 10 moles d'eau à pH 2 (ajusté par HCl), 40 moles d'éthanol à 96% et x moles d'un copolymère blocs

5

polyoxyéthylène-polyoxypropylène, commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE 6200.

Après cette pulvérisation ou immersion, le voile passe dans une étuve à 200°C sur ligne pendant 10 minutes.

5 Le voile est ensuite soumis à un traitement thermique comprenant :

- une montée en température de l'ambiance à 175°C à une vitesse de 350°C/h,
- un palier de 2 heures à 175°C,
- une montée de 175 à 400°C à raison de 50°C/h,
- et un maintien à 400°C pendant 12 heures.

10 Ce traitement thermique est destiné à éliminer les groupes assembleurs organiques constitués par le copolymère blocs et autour desquels s'est effectuée la polymérisation du TEOS précurseur de silice. Cette élimination laisse place à un réseau poreux.

15 Le traitement thermique a pour autre effet d'éliminer l'amidon présent initialement dans le voile.

On évalue le pourcentage pondéral de revêtement déposé par rapport au poids initial de voile diminué du poids initial d'amidon, la surface spécifique du voile (selon la méthode décrite précédemment) ainsi traité ainsi que le diamètre moyen des pores, selon la méthode des isothermes de désorption selon le modèle 20 BJH. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous, dans lesquels x désigne le nombre de moles de copolymère blocs présentes dans la solution de traitement pour une mole de TEOS.

TABLEAU 1 (immersion)

x	0,123	0,171	0,245
% de revêtement	10,6	10,4	11,2
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	38	45	37
Diamètre de pores (nm)	3,6	3,2	3,2

TABLEAU 2 (pulvérisation)

x	0,016	0,049
% de revêtement	4,9	11,7
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	48	48
Diamètre de pores (nm)	2	3 à 4

EXEMPLE 2

25

On traite un échantillon de feutre de silice de 2 m x 0,4 m, de moins de

0,3 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique, par la solution décrite dans l'exemple précédent dans laquelle x est égal à 0,082.

5 L'échantillon, entraîné par une bande de convoyage à une vitesse de 30 m/h, est soumis successivement à une immersion dans la solution, à une succion à travers la bande par dépression de 150 mm d'eau pour un premier échantillon, respectivement plus de 220 mm d'eau pour un deuxième échantillon puis à un passage en étuve à 230°C destiné à évaporer les solvants.

10 On calcine ensuite l'échantillon selon le même cycle thermique que décrit à l'exemple 1 afin d'éliminer les groupes assembleurs organiques pour former le réseau poreux comme expliqué ci-dessus.

On mesure la prise de masse des échantillons avant et après calcination ; les résultats sont consignés dans le Tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3 (prise de masse en %)

	Premier échantillon	Deuxième échantillon
Avant calcination	13	16
Après calcination	7	14

15 On évalue la surface spécifique par la même méthode que précédemment : 86 m<sup>2</sup>/g et 87 m<sup>2</sup>/g pour le premier, respectivement le deuxième échantillon. Dans le même ordre, les rayons de pores médians sont de 6,7 respectivement 6,8 nm. La répartition des surfaces spécifiques en fonction des rayons de pores est consignée dans le tableau ci-dessous. A% y désigne la proportion de surface spécifique associée au domaine de rayons de pores indiqué.

20 TABLEAU 4 (répartition des surfaces spécifiques en fonction des rayons de pores)

De (nm)	A (nm)	Premier échantillon	Deuxième échantillon
0	1,5	5,7	3,6
1,5	3	54,0	41,7
3	5	29,4	36,4
5	10	8,4	14,3
10	50	1,6	2,0

EXEMPLE 3

On traite un voile de fibres textiles de 15 µm de diamètre, de verre de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- Si O<sub>2</sub> : 55,8

-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 13	
-	CaO	: 23	
-	MgO	: 0,3	
-	Na <sub>2</sub> O	: 0,5	
5	-	K <sub>2</sub> O	: 0,3
-	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 6,2	
-	TiO <sub>2</sub>	: 0,11	
-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,12	
-	SO <sub>3</sub>	: 0,57.	

10 Ce voile est en outre caractérisé par une surface spécifique inférieure à 0,2 m<sup>2</sup>/g.

On prépare une composition, appelée gel E, et comprenant en moles :

- 5 TPAOH (hydroxyde de tétra-n-propylammonium) ;
- 25 SiO<sub>2</sub> ;
- 15 • 420 H<sub>2</sub>O.

Pour ce faire, on mélange 10,015 g d'un mélange de 30% en masse de silice et 70% en masse d'eau commercialisé par la société Aldrich sous la marque enregistrée Ludox HS-30 et 10,169 g de TPAOH à 20% en masse dans l'eau.

Il est ensuite immergé dans une quantité de gel E défini ci-dessus telle que 20 sa masse est 6 fois supérieure à celle des fibres et maintenu à 170°C pendant 6 heures 30 minutes.

L'élimination des groupes assemblateurs organiques provenant de TPAOH est effectuée ici par calcination flash : introduction et maintien du voile pendant 2 heures dans un four préalablement chauffé à 480°C.

25 On mesure la surface spécifique de la manière précisée ci-dessus et l'on obtient une valeur de 140 m<sup>2</sup>/g. La quasi-totalité des pores formés dans la silice est dans le domaine de tailles (diamètres) de pores de 3 à 8 Å, dimensions caractérisant une zéolithe.

On isole une fibre d'au moins 2 cm de longueur du voile avant et après 30 formation de son revêtement poreux et l'on en évalue la Résistance à Traction Unitaire, c'est-à-dire qu'on colle une extrémité de chaque fibre et on mesure la force de traction nécessaire pour la rompre. Cela permet de déterminer sur deux ensembles de fibres, avant et après traitement, une rémanence mécanique moyenne de 25 %, définissant un pourcentage de maintien des propriétés

mécaniques.

EXEMPLE 4

On traite un voile de fibres de verre de même surface spécifique et de même composition qu'à l'exemple 3.

5 On prépare deux solutions de compositions molaires suivantes :

- gel H (4 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 420 H<sub>2</sub>O) ; et
- gel I (3 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 420 H<sub>2</sub>O)

comme indiqué à l'exemple 3 pour le gel E.

10 Les compositions et les fibres sont mises en contact dans un rapport massique composition/fibres égal à 6, dans un premier temps à une température relativement basse (130°C) de nucléation, c'est-à-dire naissance des cristaux, puis dans un deuxième temps à température plus élevée (170°C) à laquelle a lieu la cristallisation proprement dite, c'est-à-dire la croissance des cristaux.

15 Ces opérations sont suivies, comme dans les exemples précédents, d'une élimination des groupes assembleurs organiques provenant de TPAOH, par le traitement thermique suivant : passage de la température ambiante à 200°C en 30 min, palier à 200°C pendant 1 heure, montée à 500°C en 2 heures et maintien à cette température pendant 3 heures, puis refroidissement à la température ambiante par inertie.

20 On évalue la surface spécifique de la manière précisée ci-dessus, et le pourcentage en poids de revêtement formé par diffraction de rayons X par des étalons revêtement poreux/fibres d'une part, par les fibres traitées selon l'exemple d'autre part, calcul de l'aire des pics avec soustraction de la ligne de base. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

25

TABLEAU 5

Gel	H	I	I	I	I
Nucléation	4h-130°C	4h-130°C	3h-130°C	4h-130°C	3h-130°C
Cristallisation	3h-150°C	3h-150°C	1h-170°C	1h-170°C	2h-170°C
Epaisseur MEB	1,1 µm	3 µm	1 µm	2,7 µm	2,5 µm
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	35	107	30	93	84
Etat des fibres	très bon	moyen	bon	moyen	moyen
% en poids de revêtement	8,8-10	26,8-30,6	7,5-8,6	23,3-26,6	21-24

Les diamètres de pores sont compris dans leur quasi-totalité entre 3 et 8 Å comme dans l'exemple 3. On constate que la mise en œuvre d'une température de nucléation et d'une température de cristallisation comme décrit précédemment permet de diminuer la durée de formation du revêtement et d'accroître l'adhésion du revêtement poreux sur la fibre. Des surfaces spécifiques élevées sont atteintes.

5 Les rémanences mécaniques telles que définies dans l'exemple 3 sont d'au moins 25% ce qui permet d'envisager une application comme zéolithe dans les conditions de contraintes mécaniques les plus exigeantes.

REVENDICATIONS

1. Fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral.
2. Fibre selon la revendication 1, constituée d'un verre ou de silice.
- 5 3. Fibre selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit revêtement microporeux ou mésoporeux est à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo.
- 10 4. Produit comprenant des fibres selon l'une des revendications 1 à 3 et éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, de surface spécifique au moins égale à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , notamment au moins égale à  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 15 5. Produit selon la revendication 4, sous forme d'un mat, d'un voile, d'un feutre, d'une laine, de fibres coupées, d'un fil continu notamment enroulé, ou d'un tissu.
6. Procédé de création d'un revêtement microporeux ou mésoporeux sur des fibres en vue d'obtenir un produit selon la revendication 4 ou 5, comprenant :
  - la mise en contact des fibres avec une composition de groupes assemblateurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux,
  - 20 • la polymérisation ou la précipitation et la croissance des molécules du précurseur autour des groupes assemblateurs organiques, puis
  - l'élimination des groupes assemblateurs organiques.
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel sont mises en œuvre successivement une température de nucléation de 90 à 150°C, puis une température de croissance cristalline de 150 à 190°C.
8. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle sont insérés des éléments de transition, pour l'oxydation des oléfines.
- 30 9. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle est inséré Al, en catalyse acide, notamment pour le crackage d'hydrocarbures.
10. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle sont inclus des clusters métalliques de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou de leurs oxydes, de  $\text{TiO}_2$ , en catalyse ou

photocatalyse.

11. Application d'une fibre selon la revendication 1, dont les sites de surface sont fonctionnalisés par des groupements thiol, dans la filtration des métaux lourds ou la décontamination d'effluents d'arsenates ou similaires.

5 12. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans des réactions de catalyse destinées à diminuer le taux d'imbrûlés CO et/ou le taux des NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>, notamment dans la combustion du propane.

13. Application d'une fibre selon la revendication 1, au piégeage de poussières dans un gaz.

10 14. Application d'une fibre selon la revendication 1, au traitement des gaz chauds industriels.

15. Application d'une fibre selon la revendication 1, à la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitacles de véhicules de transport ou autres enceintes.

15 16. Utilisation d'une fibre selon la revendication 1, à température élevée, notamment jusqu'à 900 °C.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. nsl Application No  
PCT/FR 02/02644A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C03C25/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base end, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2000-574086 XP002195252 & JP 2001 039740 A (TOKYO INST TECHNOLOGY) , 13 February 2001 (2001-02-13) abstract	1-3
Y	---	4,5,8-16
Y	EP 1 044 935 A (ECOLE POLYTECH) 18 October 2000 (2000-10-18) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0046! ---	4,5,8-16

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*C\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

19 November 2002

02/12/2002

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2286 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Van Bommel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 02/02644

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category • Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

A	US 5 834 114 A (DALEY MICHAEL ET AL) 10 November 1998 (1998-11-10) cited in the application claims	1-16
---	---	------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/FR 02/02644

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 2001039740	A	13-02-2001	JP	3072375 B2		31-07-2000
EP 1044935	A	18-10-2000	EP	1044935 A1		18-10-2000
			AU	3450800 A		14-11-2000
			WO	0061514 A1		19-10-2000
US 5834114	A	10-11-1998	AU	715564 B2		03-02-2000
			AU	5736596 A		18-12-1996
			EP	0831974 A1		01-04-1998
			JP	2002500549 T		08-01-2002
			WO	9638232 A1		05-12-1996

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Da Internationale No  
PCT/FR 02/02644A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C25/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et le CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2000-574086 XP002195252 & JP 2001 039740 A (TOKYO INST TECHNOLOGY) , 13 février 2001 (2001-02-13) abrégé	1-3
Y	EP 1 044 935 A (ECOLE POLYTECH) 18 octobre 2000 (2000-10-18) cité dans la demande alinéa '0001! - alinéa '0046! ---	4,5,8-16
Y	EP 1 044 935 A (ECOLE POLYTECH) 18 octobre 2000 (2000-10-18) cité dans la demande alinéa '0001! - alinéa '0046! ---	4,5,8-16
	---	---

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document délivrant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou ultérieure
- \*L\* document pouvant lever un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*D\* document au référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19 novembre 2002

02/12/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5016 Patentent 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L.

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Date internationale No  
PCT/FR 02/02644

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 834 114 A (DALEY MICHAEL ET AL) 10 novembre 1998 (1998-11-10) cité dans la demande revendications	1-16

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No  
PCT/FR 02/02644

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 2001039740	A	13-02-2001	JP	3072375 B2		31-07-2000
EP 1044935	A	18-10-2000	EP	1044935 A1		18-10-2000
			AU	3450800 A		14-11-2000
			WO	0061514 A1		19-10-2000
US 5834114	A	10-11-1998	AU	715564 B2		03-02-2000
			AU	5736596 A		18-12-1996
			EP	0831974 A1		01-04-1998
			JP	2002500549 T		08-01-2002
			WO	9638232 A1		05-12-1996